



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 196 33 641 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 08 F 232/00

C 08 F 232/02

C 08 F 232/04

C 08 F 232/08

C 08 F 4/16

C 08 F 210/02

C 08 J 5/00

C 08 J 5/18

A 61 J 1/10

(71) Anmelder:

Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

(56) Entgegenhaltungen:

DE 44 22 157

DE 43 04 285

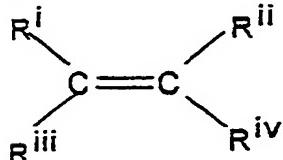
EP 06 10 850

EP 06 10 813

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Elastomere Cycloolefincopolymere

(55) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein elastomeres Cycloolefincopolymer, welches 1 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen mit einer oder mehreren Norborneneinheiten und 50 bis 99 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel



worin R^i , R^{ii} , R^{iii} und R^{iv} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_5 - C_{18} -Arylrest b deuten und 50 bis 99 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin n eine Zahl 2 bis 10 ist.

DE 196 33 641 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01.98 702 069/179

11/30

DE 196 33 641 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf elastomere Cycloolefincopolymere mit hoher Transparenz, hoher Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Gase wie Sauerstoff, guter Sterilisierbarkeit durch alle gängigen Verfahren und guten mechanischen Eigenschaften, wie Knickstabilität. Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiter auf die Herstellung von elastomeren Cycloolefincopolymeren.

Für medizinische Artikel wie beispielsweise Beutel und Schläuche wird vornehmlich PVC verwendet. Nachteilig sind beim PVC die hohen Anteile an Weichmachern, die dem PVC zugesetzt werden müssen und die migrieren oder ausbluten können. Nachteilig ist weiter die Emission halogenhaltiger Verbindungen aus PVC bei der Entsorgung der Artikel.

Aus WO-A-17113 ist ein elastisches Copolymer bekannt, das 70 bis 95 mol-% eines α -Olefins und 5 bis 30 mol-% eines cyclischen Olefins enthält. Die Glastemperatur beträgt weniger als 50°C. Das Massemittel ist größer als 60000, insbesondere 90000 Dalton.

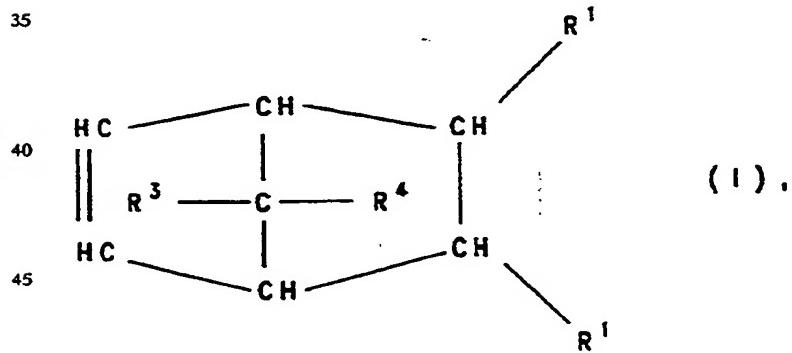
Aus EP-A-504418 ist ein cyclisches Olefincopolymer bekannt, das 80 bis 99,9 mol-% eines α -Olefins und 0,1 bis 20 mol-% eines cyclischen Olefins enthält. Die Glastemperatur beträgt weniger als 30°C. Die Schmelztemperatur ist kleiner 90°C.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein elastomeres Cycloolefincopolymer bereitzustellen, das ohne Verwendung von halogenhaltigen Monomeren und Weichmachern hohe Transparenz, hohe Sperrwirkung gegen Wasserdampf und Gase wie Sauerstoff, gute Sterilisierbarkeit und mechanische Eigenschaften wie Knickstabilität aufweist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein elastomeres Cycloolefincopolymer gelöst, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich von mindestens einem cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefin und gegebenenfalls mindestens einem acyclischen Olefin ableiten. Der Begriff Cycloolefincopolymer umfaßt sowohl Cycloolefincopolymere wie auch Cycloolefinhomopolymere.

Das elastomere Cycloolefincopolymer kann polymerisierte Einheiten enthalten, die sich von mindestens einem cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefin und mindestens einem acyclischen Olefin ableiten. Die cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefine weisen vorzugsweise 5 bis 50, insbesondere 5 bis 30 Kohlenstoffatome auf. Die acyclischen Olefine sind bevorzugt α -Olefine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen.

Die Erfindung betrifft bevorzugt ein Elastomer, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches 0,1 bis 50 mol%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen der Formeln I, II, III, IV, V oder VI,

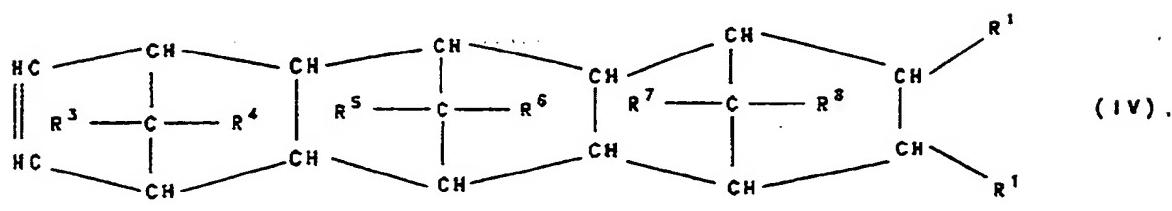
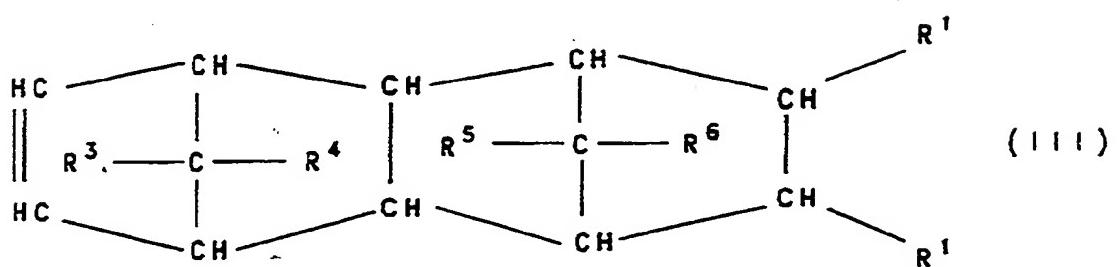
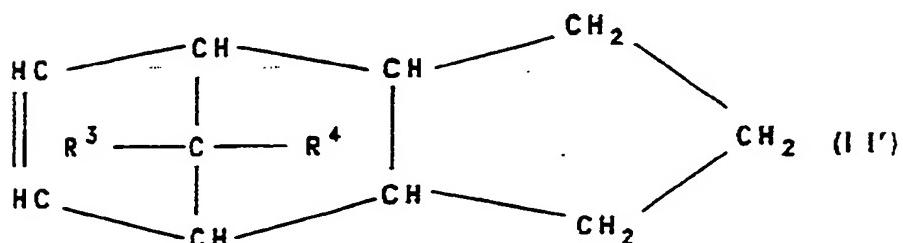
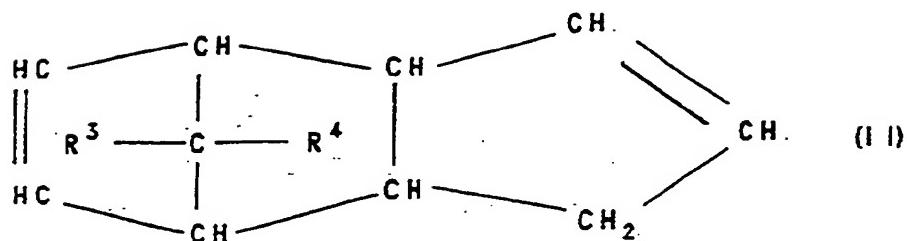


50

55

60

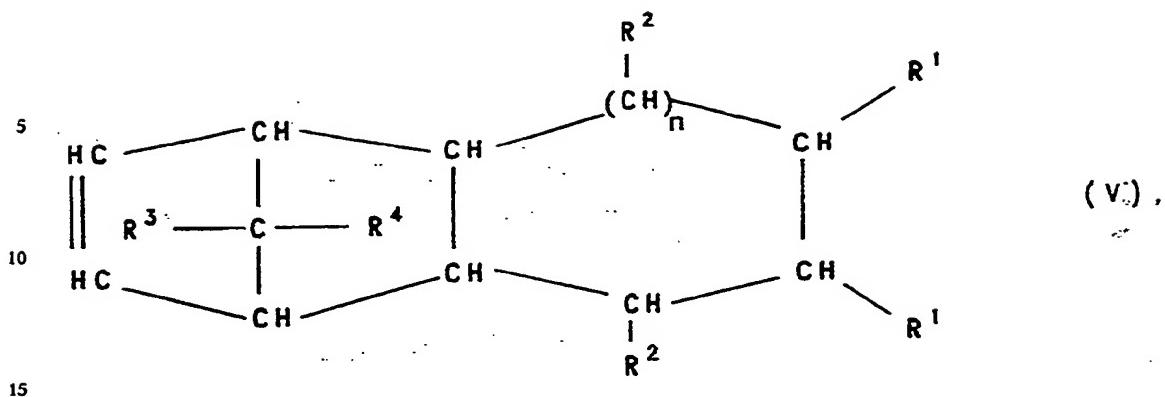
65



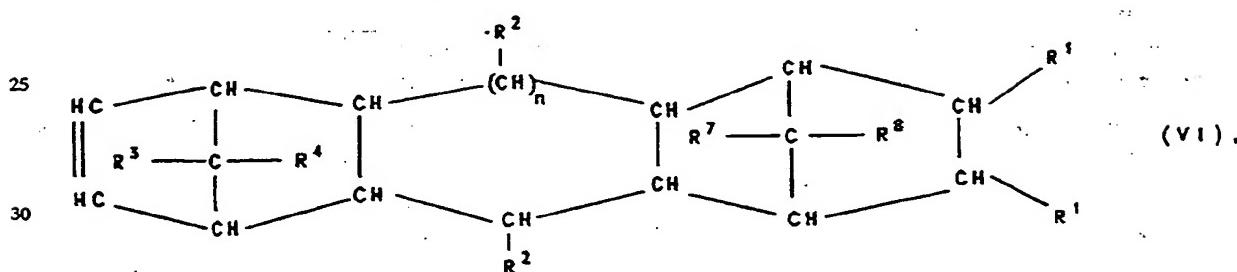
55

60

65



30



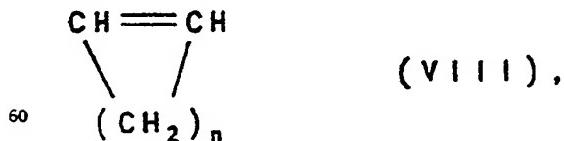
- 35 worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁–C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C₁–C₈-Alkylrest, C₆–C₁₈-Arylrest, C₇–C₂₀-Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C₂–C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R¹ bis R⁸ in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und 50 bis 99,9 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



- 50 worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁–C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie einen C₁–C₈-Alkylrest oder einen C₆–C₁₈-Arylrest bedeuten.

Außerdem kann das erfundungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer 50 bis 99,9 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII

55



worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 3 bis 25 mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 75 bis 97 mol% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Bevorzugt bestehen die Cycloolefincopolymeren aus polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem

oder mehreren polycyclischen Olefinen, insbesondere polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII, insbesondere α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen. Insbesondere sind Cycloolefincopolymere bevorzugt, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Olefin der Formel I oder III und einem acyclischen Olefin der Formel VII. Weiterhin bevorzugt sind Terpolymere, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Monoolefin der Formel I oder III, einem acyclischen Monoolefin der Formel VII und einem cyclischen oder acyclischen Olefin, welches mindestens zwei Doppelbindungen enthält (Polyen), insbesondere cyclische, bevorzugt polycyclische Diene wie Norbornadien oder cyclische, besonders bevorzugt polycyclische Alkene, die einen C_2-C_{20} -Alkenylrest tragen wie Vinylnorbornen.

Bevorzugt enthalten die erfundungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere Olefine mit Norbornen-grundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen, Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien. Bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Vinylnorbonen/Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 50 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 75 bis 97 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 50 mol-%, bevorzugt 3 bis 25 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Das erfundungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer enthält vorzugsweise mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten lassen von polycyclischen Olefinen der Formeln I, und polymerisierte Einheiten, die sich ableiten lassen von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Die erfundungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200°C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfundungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere geeignet sind, sind beschrieben in EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422. Auf diese Referenzen wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

- rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
- rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
- rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadieny)-zirkondichlorid,
- Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadieny)-zirkondichlorid,
- Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadieny-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
- rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid
- Phenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkondichlorid,
- [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- [4-(η^5 -3'-tert-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
- [4-(η^5 -3'tert-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,

[4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
5 [4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
10 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methyl-cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-benzyl-cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid
15 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]zirkoniumdichlorid.
[2,2,4Trimethyl-4-(η⁵-(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere weisen eine Glastemperatur von -30°C bis 50°C und eine Schmelztemperatur von 20°C bis 130°C auf. Die Glastemperaturen und Schmelztemperaturen werden mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bei einer Aufheizrate von 20°C/min bestimmt.

Die für die Zwecke der Erfindung besonders geeigneten Cycloolefincopolymere weisen Viskositätszahlen von 20 bis 300 cm³/g auf. Bestimmt werden die Viskositätszahlen in Dekalin bei 135°C gemäß DIN 53 728. Die Molekulargewichte der elastomeren Cycloolefincopolymere lassen sich in bekannter Weise durch Variation der Katalysatorkonzentration oder der Temperatur oder durch den Einsatz von Reglern variieren.

Die wichtigen Größen wie Glastemperatur, Molmasse und rheologische Eigenschaften lassen sich durch die Wahl der Synthesebedingungen und des Katalysators einstellen.

Das erfindungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer weist bevorzugt einen Modulus kleiner 2000 MPa, eine Glastemperatur zwischen -30°C und 50°C, eine Schmelztemperatur zwischen 20°C und 130°C und einen Gehalt an Cycloolefincopolymer von 3 bis 25 mol%, ein Massmittel zwischen 20000 und 300000 Dalton und eine Wasserdampfsperrwirkung kleiner 0,1 (g·mm)/(m²·d·bar) auf.

Das erfindungsgemäße elastomere Cycloolefincopolymer weist besonders bevorzugt eine Glastemperatur zwischen 30°C und 40°C, eine Schmelztemperatur zwischen 70°C und 120°C, ein Massmittel kleiner 60000 Dalton und eine Wasserdampfsperrwirkung kleiner 0,05 (g·mm)/(m²·d·bar) auf.

Die elastomeren Cycloolefincopolymere mit einer Glastemperatur zwischen 30°C und 40°C eignen sich insbesondere zur Herstellung von Kathedern zur Verwendung in der Medizin. Das Material ist bei Raumtemperatur hart, erweicht aber durch die Körpertemperatur. Das Material weist gleichzeitig eine ausgezeichnete Wasserdampfsperrwirkung auf und läßt sich aufgrund der niedrigen Molmassen sehr gut verarbeiten.

Die erfindungsgemäßen elastomeren Cycloolefincopolymere besitzen bei 23°C einen Elastizitätsmodul von 1 bis 2000 MPa. Die Reißdehnung beträgt zwischen 200 und 1000%, bevorzugt zwischen 400 und 800% bei einer Reißspannung von 60 bis 200 MPa, bevorzugt von 100 bis 160 MPa.

Die Shore-Härten der Cycloolefincopolymer-Elastomeren betragen 20 bis 100 (Shore A), bevorzugt 40 bis 80 (Shore A). Zusätze oder Additive können in Anteilen von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 20 Gew.-% in den elastomeren Cycloolefincopolymeren enthalten sein. Diese Additive können Weichmacher, Wärmestabilisatoren, Witterungsstabilisatoren, Licht- und UV-Stabilisatoren, Antiklebefmittel, Schmiermittel, natürliche oder synthetische Öle, Wachse, Farbstoffe, Pigmente, oberflächenaktive Substanzen, organische oder anorganische Füllstoffe sein, solange diese Additive die Anforderungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigen.

Die erfindungsgemäßen Materialien eignen sich besonders zur Herstellung von Extrusionsteilen wie Platten, Folien, Schläuchen, Rohren, Stangen, Behältern sowie zur Herstellung von Spritzgußartikeln beliebiger Form und Größe. Besonders wichtige Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien sind ihre Transparenz, die günstigen mechanischen Eigenschaften, die geringe Wasseraufnahme und die ausgezeichnete Wasserdampfsperrwirkung. Dieses Eigenschaftsprofil machen sie für den Einsatz in der Medizintechnik besonders geeignet.

So finden die elastomeren Cycloolefincopolymere Einsatz als Materialien für Katheder, Beutel für Infusionslösungen oder Dialyseflüssigkeit, für Schläuche, Behälter, Implantate, Bestandteile von medizinischen Geräten.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind auch für die Herstellung von Polymerlegierungen einsetzbar. Die Legierungen können in Lösung oder in Schmelze hergestellt werden. Die Legierungen weisen jeweils eine für bestimmte Anwendungen günstige Eigenschaftskombination der Komponenten auf, wie beispielsweise die Erhöhung der Schlagzähigkeit amorpher Thermoplasten. Für Legierungen mit den erfindungsgemäßen Polymeren sind folgende Polymere einsetzbar: Polyethylen, Polypropylen, (Ethylen-Propylen)-Copolymere, Cycloolefincopolymere, Poly- α -Olefine mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, weitere thermoplastische Elastomere, Polyisopren, Polybutadien, Naturkautschuk, Polymethacrylate, Polyacrylate, Polystyrol, Polystyrol-Copolymere, Polycarbonate, Polyestercarbonate, Poly(ethylenterephthalat), Poly(butylenterephthalat), Nylon 6 und andere Polymide, Polyaramide, Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polyvinylidenfluorid.

Oberflächen von Werkstücken und Formteilen hergestellt aus den erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymeren können durch geeignete Verfahren wie Fluorierung, Coronabehandlung, Beflamung, Plasmabehandlung modifiziert werden. Dabei lassen sich Eigenschaften wie Haftung oder Bedruckbarkeit verändern, ohne daß die Anforderung der vorliegenden Erfindung beeinträchtigt wird. Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Ein 1,5-dm³-Reaktor wurde mit 1 Liter Benzinfaktion (Siedebereich: 90–110 °C) und 20 ml toluolischer Methylaluminoxanlösung (10,1 Gew.-% Methylaluminoxan der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) gefüllt und bei 80°C ca. 30 min. gerührt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Nach Ablassen der Lösung wurde der Reaktor mit 60-cm³ einer 85 gewichtsprozentigen Lösung von Norbornen und 940 ml Toluol beschickt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethylen (17 bar G) wurde die Lösung mit Ethylen gesättigt und anschließend 10 cm³ der toluolischen Methylaluminoxanlösung in den Reaktor gegeben und 5 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 0,015 mg Dimethylsilyl-methylen-bis(1-indenyl)zirkondichlorid in 10 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben. Unter Röhren (750 UPM) wurde eine Stunde bei 80°C polymerisiert, wobei der Ethylendruck durch Nachdosieren bei 17 bar G gehalten wurde.

Die homogene Reaktionslösung wurde in ein Gefäß abgelassen und mit etwa 1 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die Lösung mit einem Filterhilfsmittel versetzt und über eine Drucknutsche filtriert. Diese Lösung wurde schnell in 5 dm³ Aceton, das mit Trockeneis auf unter –10°C abgekühlt worden war, eingegossen, 10 Minuten gerührt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit kaltem Aceton gewaschen. Das Polymer wurde bei 25°C und einem Druck von 0,2 bar 15 Stunden getrocknet. Es wurden 18,01 g eines weißen Pulvers erhalten. Zur Bestimmung der Viskositätszahl wurden 0,1 g des Polymers in 100 ml Dekalin gelöst. Die Lösung wurde in einem Kapillarviskosimeter bei 135°C vermessen. Die Viskositätszahl betrug 266 mL/g. Die Glastemperaturen wurden mit einem DSC7 der Firma Perkin Elmer bestimmt. Die Glastemperaturen wurde bei einer Heizrate von 20°C/min. aus der 2. Heizkurve ermittelt und betrug –1°C. Zusätzlich wurde ein Schmelzpunkt bei 46°C (Schmelzenthalpie: 40 J/g) detektiert. Das Molekulargewicht des Polymeren wurde mittels Gelpermeationschromatographie bei 135°C in ortho-Dichlorbenzol ermittelt. Als Standards wurden Polyethylenfraktionen verwendet. Für das Polymer wurden folgende Werte gefunden: M_n: 60.000 g/mol, M_w: 120.000 g/mol, M_w/M_n: 2,0.

Beispiel 2

Die Versuchsdurchführung wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden 120 ml einer 85 gewichtsprozentigen Lösung von Norbornen in Toluol und 880 ml Toluol verwendet. Es wurden 9 g eines weißen Pulvers erhalten. Die Glassstufe betrug 11°C. Der Schmelzpunkt betrug 48°C (Schmelzenthalpie: 0,5 J/g). Es wurde eine VZ von 271 mL/g gemessen. Die Molekulargewichte betrugen M_n: 65.000 g/mol, M_w: 121.000 g/mol, M_w/M_n: 1,9.

Beispiele 3—14

Die Versuchsdurchführung der Beispiele 3—14 geschah analog zu Beispiel 1. Es wurden lediglich der Katalysator und der Druck geändert. Die Versuchsparameter und die Polymereigenschaften sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

35

30

25

20

15

10

5

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel	Katalysat.	Katalys. (mg)	Druck (barG)	85 % NB- Lös. (ml)	Toluol (ml)	Ausbeute (g)
3	A	0,014	17	60	940	6,31
4	A	0,23	17	120	880	27,64
5	B	0,095	17	60	940	31,62
6	B	0,085	17	120	880	62,75
7	C	0,13	17	60	940	33,13
8	C	0,07	17	120	880	31,03
9	D	0,46	17	60	940	37,31
10	D	0,35	17	120	880	73,48
11	E	0,033	17	60	940	15,45
12	E	0,045	17	120	880	11,1
13	F	0,12	17	60	940	28,63
14	F	0,155	17	120	880	57,8

- A [Isopropyliden(1-indenyl)cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid
B [Isopropyliden-bis-(1-indenyl)]zirkoniumdichlorid
C [Isopropyliden-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl]zirkoniumdichlorid
D [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid
E [Isopropyliden-(9-fluorenyl)-(1-(3-Methyl)cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
F [2,2,4Trimethyl-4-(η⁵-(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid

55

60

65

Tabelle 2

Beispiel	VZ (ml/g)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
3	82,7	- 3	50	12,0	88000	12000	7,33
4	33,7	32	42	1,2	18500	12500	1,48
5	78,0	- 5	63	32,4	29000	16000	1,81
6	90,9	7	-	-	34000	18500	1,84
7	172,7	- 4	65	38,1	80000	40000	2,00
8	154,0	11	-	-	65000	33000	1,97
9	288,5	- 2	24/109	36,5	30000	20000	1,5
10	123,7	-	101	33,5	270000	140000	1,93
11	199,4	-	73	85,7	95000	45000	2,11
12	239,0	- 4	44/126	2,2	118000	47000	2,51
13	92,9	- 5	54	28,5	45000	16000	2,81
14	93,6	12	120	1,6	50000	20000	2,5

Patentansprüche

1. Elastomeres Cycloolefincopolymer enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches 0,1 bis 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen der Formeln I, II, III, IV, V oder VI,

5

10

15

20

25

30

35

40

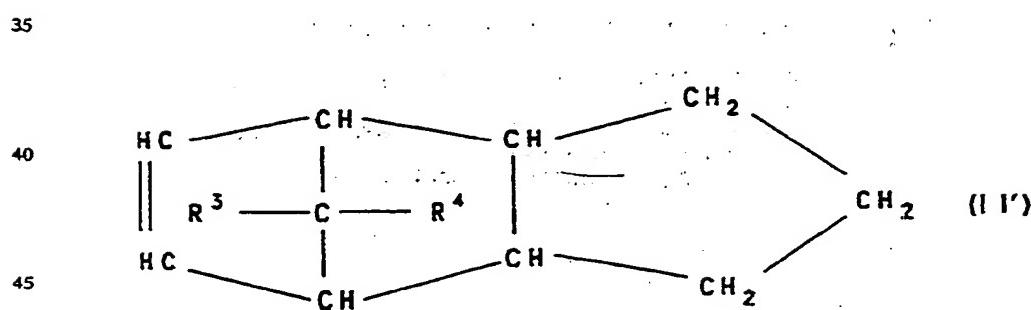
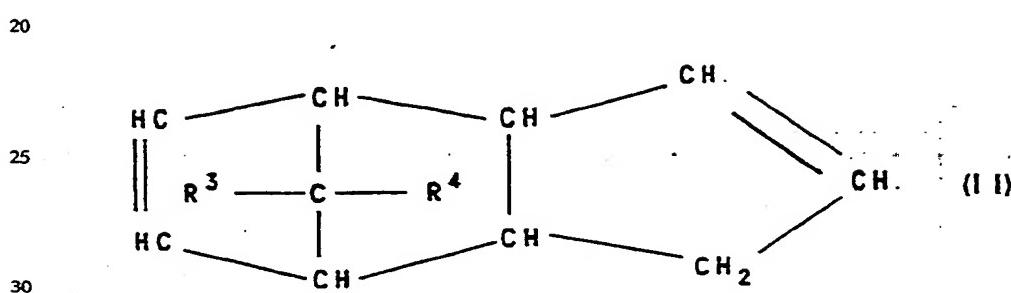
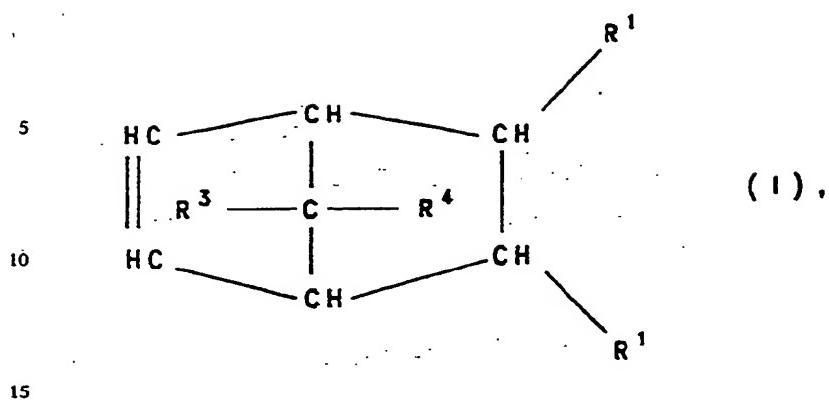
45

50

55

60

65

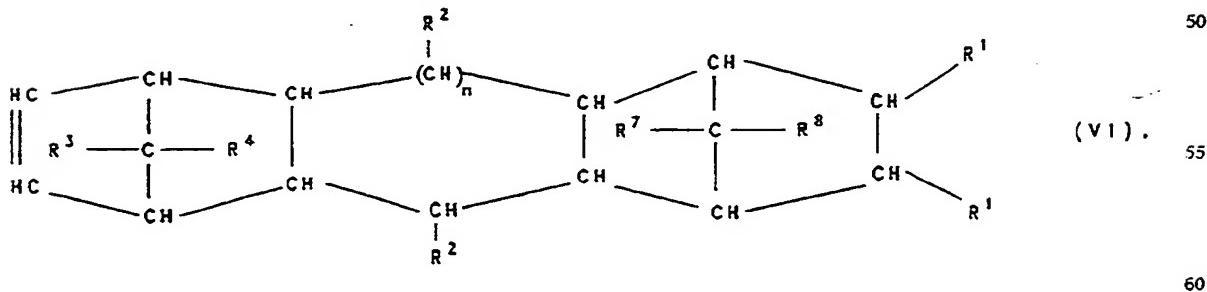
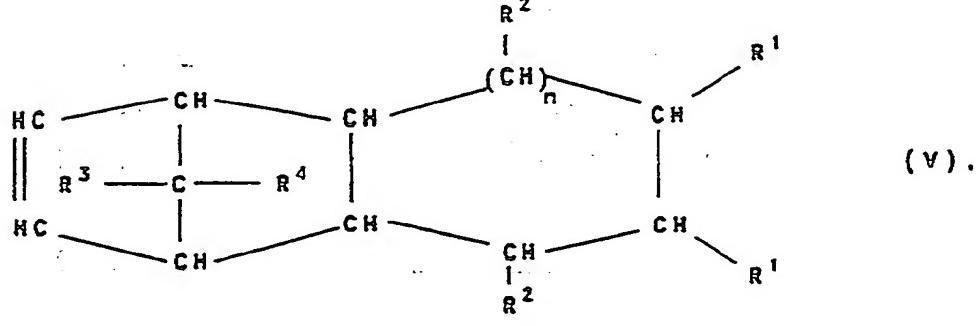
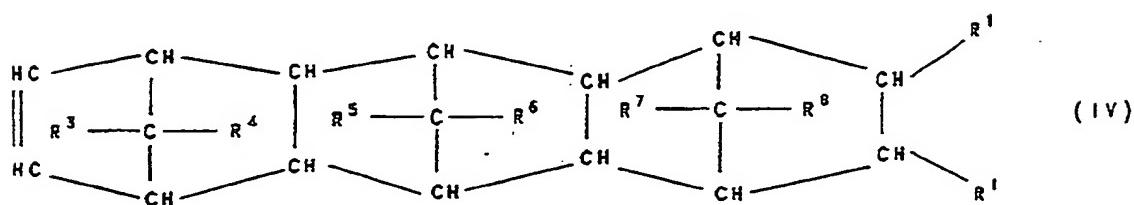
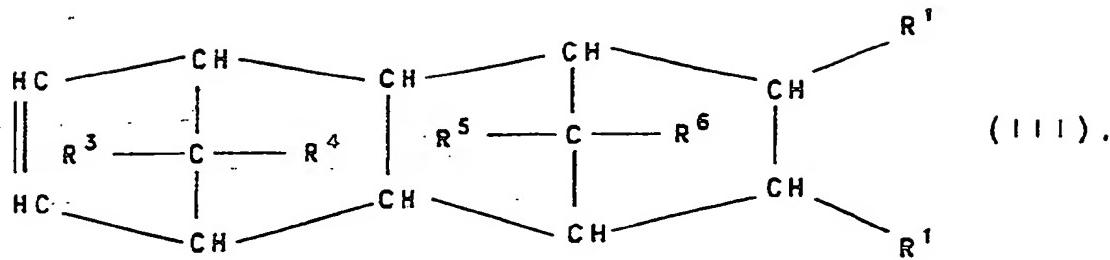


50

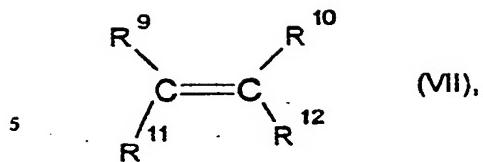
55

60

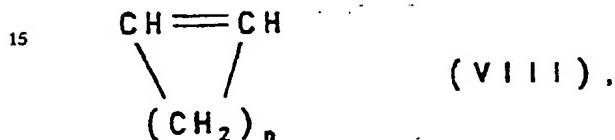
55



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1-C_{23} -Alkylrest, C_6-C_{18} -Arylrest, C_7-C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2-C_{20} -Aikenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist und 50 bis 99,9 Gew.- %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



10 worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 – C_{20} -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_6 – C_{18} -Arylrest bedeuten und 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



- 20 worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist.
2. Elastomeres Cycloolefincopolymer nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches 3 bis 25 mol-% polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I, II, III, IV, V oder VI und 75 bis 97 mol-% polymerisierte Einheiten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.
- 25 3. Elastomeres Cycloolefincopolymer nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten lassen von polycyclischen Olefinen der Formeln I, und polymerisierte Einheiten, die sich ableiten lassen von acyclischen Olefinen der Formel VII.
- 30 4. Elastomeres Cycloolefincopolymer gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem Modulus kleiner 2000 MPa, einer Glastemperatur zwischen $-30^\circ C$ und $50^\circ C$, einer Schmelztemperatur zwischen $20^\circ C$ und $130^\circ C$, einem Massmittel von 20000 bis 300000 Dalton und einem Gehalt an Cycloolefincopolymer von 3 bis 25 mol% und einer Wasserdampfsperrwirkung kleiner $0,1 \text{ (g} \cdot \text{mm}) / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$.
- 35 5. Verfahren zur Herstellung eines elastomeren Cycloolefincopolymeren mit einem Modulus kleiner 2000 MPa bei $25^\circ C$, worin eine Copolymerisation mindestens eines cyclischen Olefins mit mindestens einem α -Olefin in Anwesenheit eines Katalysatorsystems enthaltend eine Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator.
- 40 6. Filme und Folien enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.
7. Spritzgußteile enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.
- 45 8. Rohre und Schläuche enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.
9. Behälter und Beutel enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.
10. Polymerlegierungen und Verbundmaterialien enthaltend mindestens ein elastomeres Cycloolefincopolymer nach den Ansprüchen 1 bis 4.
11. Verwendung eines elastomeren Cycloolefincopolymers nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Filmen, Folien, Spritzgußteilen, Rohren, Schläuche, Behältern, Beuteln, Polymerlegierungen und Verbundmaterialien.

50

55

60

65

1 / 1 WPAT - ©Derwent - image

AN - 1998-146317 [14]

XA - C1998-047884

XP - N1998-115824

TI - Elastomeric cyclo-olefin copolymer composition - contains copolymer containing units derived from poly:cyclic olefin, and acyclic and/or mono:cyclic olefin, e.g. norbornene and ethylene

DC - A18 B07 D22 P33

PA - (FARH) HOECHST AG
(TICO-) TICONA GMBH

IN - HATKE W; HELMER-METZMANN F; OSAN F; WEHRMEISTER T;
HELMERMETZMANN F

NP - 6

NC - 22

PN - DE19633641 A1 19980226 DW1998-14 C08F-232/00 12p *
AP: 1996DE-1033641 19960821

WO9807768 A1 19980226 DW1998-15 C08F-232/00 Ger 30p

AP: 1997WO-EP04363 19970811

DSNW: CA CN JP KR US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP-920465 A1 19990609 DW1999-27 C08F-232/00 Ger

FD: Based on WO9807768

AP: 1997EP-0936702 19970811; 1997WO-EP04363 19970811

DSR: DE FR GB IT NL

CN1227575 A 19990901 DW1999-53 C08F-232/00

AP: 1997CN-0197192 19970811

JP2000516646 W 20001212 DW2001-01 C08F-210/00 28p

FD: Based on WO9807768

AP: 1997WO-EP04363 19970811; 1998JP-0507349 19970811

KR2000068227 A 20001125 DW2001-30 C08F-210/00

FD: Based on WO9807768

AP: 1997WO-EP04363 19970811; 1999KR-0701360 19990219

PR - 1996DE-1033641 19960821

IC - C08F-210/00 C08F-232/00 A61J-001/10 C08F-004/16 C08F-210/02 C08F-232/02 C08F-232/04 C08F-232/08 C08J-005/00 C08J-005/18 C08L-045:00

AB - DE19633641 A

Elastomeric cyclo-olefin copolymer contains at least one cyclo-olefin copolymer (C) comprising (a) 0.1-50 mol% (based on total composition) units derived from polycyclic olefins (A) of formula (I)-(IV); (b) 50-99.9 wt% units derived from an acyclic olefin of formula C(R9)(R10)=C(R11)(R12) (VII) and (sic) (c) 50-99.9 wt% units derived from 4-12C monocyclic monoolefin (B). Dotted line = optional bond; n = 0-5; R1-R8 = independently H, optionally unsaturated 1-20C alkyl, 6-18C aryl, 7-20C alkylenearyl, or cyclic or acyclic 2-20C alkenyl; or R1-R8 groups may combine to complete saturated, unsaturated or aromatic rings:

or when n = 1, R2+R2 may also = CR5R6; R9-R12 = H, saturated or unsaturated 1-20C hydrocarbyl or 6-18C aryl.

Also claimed is a process for the production of elastomeric (C) with a modulus of less than 2000 MPa at 25 deg. C by copolymerisation of at least one cyclic olefin with at least one alpha-olefin in presence of a catalyst system containing a transition metal compound and a cocatalyst.

USE - The compositions are used to produce films, sheets, injection-moulded parts, pipes, tubing, containers, bags, polymer alloys and composite materials (claimed), especially for medical purposes (catheters, bags for infusion and dialysis, tubing, implants, and components of medical apparatus).

ADVANTAGE - The elastomeric products have high transparency, high barrier action against water vapour and gases such as oxygen, good sterilisability and good mechanical properties such as resistance to buckling without using halogen-containing monomers or plasticisers.

(Dwg.0/0)

MC - CPI: A02-A06 A04-G A04-G01A B04-C03B D09-C01

UP - 1998-14

UE - 1998-15; 1999-27; 1999-53; 2001-01; 2001-30

UE4 - 2001-06